Über die

Einwirkung von Monochloracetal

auf

sekundäre aliphatische Amine.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Prall

aus

Heide i. Holstein.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Allgemeiner Teil.

Das Amidoacetal oder Acetalamin

$$NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

wurde im Jahre 1888 zuerst von Wohl[1] isoliert aus einem Gemenge von Acetalamin, Diacetalamin und Triacetalamin, welches er durch Einwirkung von Monochloracetal auf überschüssiges alkoholisches Ammoniak im geschlossenen Rohr erhielt. Die Eigenschaften des Amidoacetals selbst giebt jedoch erst in demselben Jahre Wolff[2] an, während Wohl nur das salzsaure Salz und dessen Platindoppelsalz des Körpers untersucht hat. Wolff liess Monochloracetal auf viel überschüssiges wässriges Ammoniak im geschlossenen Rohr einwirken und gewann so ein Gemisch von Amidoacetal und Diacetalamin. Den Siedepunkt des Amidoacetals, welches eine wasserhelle leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem fischigen Geruch darstellt, fand Wolff bei 163° C.

Im Jahre 1892 verbesserten Marckwald und Ellinger die Wohl'sche Darstellungsmethode für das Amidoacetal[3] und erhielten so bis zu 50 % der theoretisch möglichen Ausbeute an primärer Base.

---

[1]) Ber. 21, 616.

[2]) Ber. 21, 1482.

[3]) Ber 25, 2355.

Es lag nahe, in dem Amidoacetal die Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch Radikale zu ersetzen und so neue gemischte sekundäre und tertiäre Amine herzustellen. Von den sekundären Aminen, die ausser der Acetalgruppe noch ein Radikal am Stickstoff gebunden haben, sind verschiedene dargestellt.

E. Fischer erhielt im Jahre 1893 aus Acetalamin mit Benzoylchlorid das Benzoylacetalamin[1]

$$C_6H_5CO.NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

mit Benzaldehyd das Benzalacetalamin[2]

$$C_6H_5CH:N.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

ein tertiäres Amin, welches er durch Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung in ein sekundäres Amin, das Benzylacetalamin[3]

$$C_6H_5CH_2.NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

überführte.

Marckwald und Ellinger bekamen ebenfalls 1893 aus Amidoacetal und Benzolsulfochlorid das Benzolsulfoamidoacetal[4]

$$C_6H_5SO_2NH.CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

Sie konnten diesen Körper jedoch nicht näher untersuchen, da er nicht unzersetzt flüchtig war, doch stellten sie ein Kondensationsprodukt desselben dar, das Dibenzolsulfodihydroaldin

$$C_6H_5SO_2N\begin{<}CH=CH\\CH=CH\end{>}N.SO_2C_6H_5,$$

welches beständig war und analysiert wurde.

An tertiären Acetalaminen ist ausser dem oben erwähnten Benzalacetalamin und dem Triacetalamin nur das Piperidoacetal[5]

$$C_5H_{10}N.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

---

[1]) Ber. 26, 465.
[2]) Ber. 26, 467.
[3]) Ber. 26, 467.
[4]) Ber 26, 99.
[5]) Ber. 27, 2016 nnd Ber. 28, 1247.

welches von R. Stoermer und O. Burkert dargestellt wurde, nebst einigen Derivaten näher beschrieben worden.

Die Acetalbasen gehen durch fortgesetzte Alkylierung in Ammoniumacetalbasen über. So erhielt E. Fischer bei der Methylierung des Amidoacetals das Trimethylacetalylammoniumjodid[1]

$$(CH_3)_3N.J.CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$

R. Stoermer und O. Burkert stellten verschiedene Halogenalkyladditionsprodukte des Piperidoacetals[2] dar.

Die Acetalgruppe der meisten Acetalamine lässt sich nach der von E. Fischer angegebenen Methode[3] durch konzentrierte Salzsäure glatt in die Aldehydgruppe verwandeln, doch sind die freien Aldehyde sehr leicht zersetzliche Körper und daher nur in Form von salzsauren Salzen oder anderen Derivaten zu erhalten. E. Fischer gewann auf diese Weise Derivate des Amidoacetaldehyds

$$NH_2CH_2CHO^4,$$

ferner gelangte er von einem methylierten Amidoacetal, dem Trimethylacetalylammoniumjodid[5]

$$(CH_3)_3N.J.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

zu dem Trimethylacetaldehydammoniumchlorid

$$(CH_3)_3N.Cl.CH_2CHO.$$

Es ist letzteres ein Körper von der Zusammensetzung des salzsauren Muscarins, ist jedoch nicht mit diesem identisch. E. Fischer beschreibt ihn in Form des Platindoppelsalz und bezeichnet ihn als Betaïnaldehyd, weil die Überführung in die betreffende Säure, das Betaïn, durch Silberoxyd leicht von statten ging. Ferner stellte E. Fischer aus dem Benzoylamidoacetal den betreffenden Aldehyd, den Hippuraldehyd[6]

$$C_6H_5CO.NH.CH_2CHO \text{ dar.}$$

---

[1]) Ber. 26, 468.
[2]) Ber. 27, 2017.
[3]) Ber. 26, 93.
[4]) Ber. 26, 93 ff.
[5]) Ber. 26, 469 ff. und Ber. 27, 165 ff.
[6]) Ber. 26, 465.

Bei dem Piperidoacetal scheint die Acetalgruppe viel beständiger zu sein, bisher konnte der Piperidoacetaldehyd[1] nicht erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit sind aliphatische Derivate des Amidoacetals beschrieben, welche ich durch Einwirkung von Monochloracetal auf sekundäre Amine, das Diäthylamin, das Dipropylamin und das Dimethylamin, erhielt. Von den so gewonnenen Grundkörpern, dem Diäthylamidoacetal

$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

dem Dipropylamidoacetal

$$(C_3H_7)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

und dem Dimethylamidoacetal

$$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

wurden wieder verschiedene Abkömmlinge dargestellt, z. B. die betreffenden Aldehyde und Halogenalkyladditionsprodukte, wie auch Homologe des Muscarins, Betaïns und Cholins.

Die tertiären Amine erhielt ich durch Erhitzen von einem Molekül Monochloracetal mit zwei Molekülen sekundärem Amin im Schiessrohr, Autoklaven oder in einer im Wasserbad erwärmten Druckflasche. Während die Einwirkung der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe ist, verläuft die Reaktion bei erhöhter Temperatur mit ziemlich guter Ausbeute nach folgender Gleichung, z. B. bei Anwendung von Diäthylamin:

$$2(C_2H_5)_2NH + CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 =$$
$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH,HCl.$$

Ein Molekül Monochloracetal geht mit einem Molekül sekundärer Base in Reaktion unter Austritt von Salzsäure, die ein zweites Molekül der sekundären Base bindet. Die Abspaltung von Alkohol in der Acetalgruppe oder Umwandlung der Acetalgruppe in die Aldehydgruppe ging nach der oben erwähnten E. Fischer'schen Methode[2]

[1]) Ber. 28, 1248.
[2]) Ber. 26, 92.

mittelst konzentrierter Salzsäure gut von statten, doch konnte ich die Aldehyde selbst wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht bekommen, sondern nur Salze und Metalldoppelverbindungen derselben. Diese Abspaltung lässt sich durch folgendes Beispiel veranschaulichen:

$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + H_2O + HCl =$$

$$(C_2H_5)_2\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}}.CH_2CHO + 2\,C_2H_5OH.$$

Halogenmethyl liess sich zu den tertiären Acetalbasen leicht addieren, zum Teil unter starker Erwärmung der ganzen Masse, besonders bei den Basen, die eine oder zwei Methylgruppen enthielten; um jedoch z. B. Propyljodid mit dem Dipropylamidoacetal zu vereinigen, bedurfte es schon höherer Temperaturen (120—130 ° C.) im geschlossenen Rohr.

In den durch Anlagerung von Halogenalkylen erhaltenen Ammoniumbasen liess sich die Acetalgruppe auch leicht durch konzentrierte Salzsäure in die Aldehydgruppe überführen. So erhielt ich z. B. aus dem Diäthylamidoacetaljodäthylat

$$(C_2H_5)_2\overset{\overset{C_2H_5\ J}{/\backslash}}{N}.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

nachdem ich darin das J-Atom mittelst frisch gefälltem Chlorsilber durch ein Cl-Atom ersetzt hatte, durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure das Triäthylacetaldehydammoniumchlorid

$$(C_2H_5)_3\underset{\underset{Cl}{|}}{N}.CH_2CHO.$$

Dieser Körper ist ein Homologes des von E. Fischer dargestellten, oben erwähnten Betaïnaldehyds und lässt sich wie dieser durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd glatt in die betreffende Säure, das Äthylbetaïn

$$(C_2H_5)_3N.CH_2COOH$$
$$|$$
$$OH$$

oder dessen inneres Anhydrid

$$(C_2H_5)_3.N\,CH_2CO$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$O$$

verwandeln.

Der ganze Reaktionsvorgang verläuft folgendermassen:

I. $(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J =$
$(C_2H_5)_3N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.$
$|$
J

II. $(C_2H_5)_3N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + AgCl =$
$|$
J
$(C_2H_5)_3N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + AgJ.$
$|$
Cl

III. $(C_2H_5)_3N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + HCl + H_2O =$
$|$
Cl
$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + 2C_2H_5OH + HCl.$
$|$
Cl

IV. a) $(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + AgOH =$
$|$
Cl
$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + AgCl.$
$|$
OH

b) $(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + Ag_2O =$
$|$
OH
$(C_2H_5)_3N.CH_2COOH + Ag_2.$
$|$
OH

V. $(C_2H_5)_3N.CH_2COOH =$

$$\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$$

$(C_2H_5)_3N.CH_2CO + H_2O.$

$$\diagdown\ O\ \diagup$$

Nicht so glatt wie sich das Homologe des Betaïnaldehyds, der Äthylbetaïnaldehyd zur betreffenden Säure oxydieren lässt, geht die Reduktion in den entsprechenden Alkohol vor sich. Bei der Reduktion mittelst Natriumamalgam in schwach schwefelsauer gehaltener Lösung verlaufen zwei Prozesse nebeneinander, ein Teil des Aldehyds wird normalerweise zu dem Alkohol reduziert, ein anderer Teil wird gespalten, indem Stickstoff von Kohlenstoff losgelöst wird. Es entsteht dabei einerseits salzsaures Äthylcholin

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CH_2OH,$$
$$|$$
$$Cl$$

andererseits Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$, Äthylalkohol CH_3CH_2OH und Salzsäure, welche isoliert und als solche identifiziert werden konnten. Die beiden Reaktionsprozesse lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + H_2 = (C_2H_5)_3N.CH_2CH_2OH,$

$$|\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$Cl\qquad\qquad\qquad\qquad\quad Cl$$

II. $(C_2H_5)_3N.CH_2CHO + 2H_2 =$

$$|$$
$$Cl$$

$(C_2H_5)_3N.HCl + CH_3CH_2OH.$

Eine solche Abspaltung von Kohlenstoff von Stickstoff bei der Reduktion ist nicht häufig beobachtet. Sie wurde gleichfalls festgestellt von R. Stoermer[1] und Dzimski bei der Reduktion eines disubstituierten Amidoacetons, des Piperidoacetons $C_5H_{10}N.CH_2CO.CH_3$.

---

[1]) Ber. 28, 2220.

Bei kurzer Einwirkung von nascierendem Wasserstoff veränderte sich das Piperidoaceton garnicht, bei langer und energischer Einwirkung trat Zerfall des Moleküls ein, sodass Piperidin und Isopropylalkohol resultierte.

$$C_5H_{10}N.CH_2CO.CH_3 + 2H_2 =$$
$$C_5H_{10}NH + CH_3.CH.OH.CH_3.$$

Durch die Jodalkyladditionsprodukte der Amidoacetale mit zwei gleichen Alkylresten gelangte ich zu Amidoacetalen mit zwei verschiedenen Radikalen am Stickstoff, z. B. $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Dies Methyläthylamidoacetal erhielt ich durch Addition von Jodmethyl an das Diäthylamidoacetal; in dem entstandenen Diäthylamidoacetaljodmethylat wurde mit feuchtem Silberoxyd das J-Atom durch die OH-Gruppe ersetzt. Die Ammoniumbase

$$(C_2H_5)_2=N-CH_2CH(OC_2H_5)_2$$
$$\qquad\qquad\quad CH_3 \quad OH$$

wurde destilliert, wobei sie sich unter starkem Schäumen zersetzte, indem sie Äthylen C_2H_4 und Wasser abspaltete. Die Bildung des Methyläthylamidoacetals lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + CH_3J =$
$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$
$\qquad\qquad\quad CH_3 \quad J$

II. $(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + AgOH =$
$\qquad\quad CH_3 \quad J$
$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + AgJ.$
$\qquad\quad CH_3 \quad OH$

III. $(C_2H_5)-N-CH_2CH(OC_2H_5)_2 =$
$\qquad\quad CH_3$
$\qquad\quad C_2H_4|H\ OH|$
$C_2H_5-N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_4 + H_2O.$
$\qquad CH_3$

In analoger Weise wurde aus dem Dipropylamidoacetal das

Methylpropylamidoacetal

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

dargestellt. Aus letzterem erhielt ich, indem ich auch die zweite Propylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzte, das

Dimethylamidoacetal

$$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2,$$

welches sich auch direkt aus Monochloracetal und wässriger Dimethylaminlösung gewinnen lässt. Da jedoch Dimethylamin selbst ein sehr kostspieliges Material ist und in der käuflichen wässrigen 33 % Lösung das Dimethylamin bei weitem nicht der ganzen Menge nach in Reaktion tritt, so lässt sich der Umweg über das Dipropylamidoacetal zur Darstellung des Dimethylamidoacetals mit Vorteil verwerten.

Es ist übrigens bemerkenswert, dass nach dieser Hofmann'schen Reaktion nicht der Acetalrest abgespalten wird, sondern wie gewöhnlich das Alkyl. Es müsste sich dann allerdings eine ungesättigte Verbindung von der Formel $CH_2=C(OC_2H_5)_2$ aus dem Komplex loslösen, was wenig wahrscheinlich ist, doch liegen nur sehr wenige Beobachtungen vor, aus denen hervorgeht, dass aus kompliciert zusammengesetzten Ammoniumbasen immer nur Alkyle abgespalten werden.

Experimenteller Teil.

Diäthylamidoacetal.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH\!\!<\!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5. \end{matrix}$$

Monochloracetal wirkt schon in der Kälte in beschränktem Masse auf das Diäthylamin ein, indem unter Herausnahme des sehr fest gebundenen Chloratoms durch den Wasserstoff des sekundären Amins eine Zusammenlagerung der Reste stattfindet, wobei die frei werdende Salzsäure ein zweites Molekül Diäthylamin bindet. Beim Erwärmen von 2 Molekülen (21 g) Diäthylamin und einem Molekül (22 g) Monochloracetal am Rückflusskühler im Sandbade geht die Reaktion in stärkerem Masse vor sich, aber selbst bei längerem Kochen (32 Stunden) bei weitem nicht vollständig, auch bräunt sich der entstehende Brei stark durch Zersetzungsprodukte. Um eine bessere Ausbeute an Diäthylamidoacetal zu erzielen, erwärmte ich 10,5 g Diäthylamin und 11,0 g Monochloracetal im Bombenrohr 2 Stunden lang auf 160° C., d. i. etwas mehr als auf den Siedepunkt des Monochloracetals (157° C.). Die erhaltene Masse war stark gebräunt. Dann wurde eine ebenso grosse Menge der beiden Körper im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 140° C. erwärmt, auch hierbei entstand eine noch beträchtlich gebräunte Flüssigkeit, während

sich das entstandene salzsaure Diäthylamin in grossen Krystallen abgeschieden hatte. Die Ausbeute hieran betrug ca. 70 % der theoretisch möglichen Menge. Die verschiedenen erhaltenen Flüssigkeiten wurden von dem salzsauren Diäthylamin abgesaugt und der fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurden 6 verschiedene Destillate aufgefangen:

I. bis 60° C., um das noch vorhandene Diäthylamin wieder zu gewinnen,
II. von 60—160° C., wo das nicht zersetzte Monochloracetal grösstenteils überging,
III. von 160—175° C.,
IV. von 175—182° C.,
V. von 183—184° C., wo die Hauptfraktion lag,
VI. von 185—190° C.;

es blieb eine dicke, brenzlich riechende Flüssigkeit zurück. Die Fraktionen IV, V und VI wurden noch verschiedene Male sorgfältig fraktioniert und jedesmal die Hauptfraktion bei 183—184° C. erhalten. Um nun festzustellen, ob die so erhaltene hellgelbe Flüssigkeit das gewünschte Diäthylamidoacetal sei, wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht:

$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_{10}H_{23}NO_2$$
(Mol.-Gew. = 189).

0,1202 g Substanz ergaben bei 18° C. und 752 mm Barometerstand 10,0 ccm feuchten Stickstoff, mithin enthielt die Flüssigkeit 9,39 % Stickstoff, während sie nur 7,41 % Stickstoff enthalten sollte. Es waren demnach noch grössere Mengen von salzsaurem Diäthylamin in der Base gelöst, die beim Destillieren mit übergingen; auch war noch Monochloracetal in dem Produkt enthalten, da die Base sich nicht klar in verdünnter abgekühlter, Salzsäure löste, sondern sich dabei Tröpfchen von Monochloracetal abschieden. Die qualitative durch Glühen der Substanz mit CaO angestellte Untersuchung auf Chlor ergab eine beträchtliche Menge Chlor.

Durch fraktionierte Destillation war die Base also nicht rein zu erhalten, es wurde daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, welches auf verhältnismässig einfache Weise ein reines Produkt lieferte.

Grössere Quantitäten der Base wurden im Autoklaven dargestellt durch siebenstündiges Erwärmen von Diäthylamin und Monochloracetal auf ca. 130° C., wobei eine Ausbeute bis zu 80 % der theoretisch möglichen Menge an salzsaurem Diäthylamin erzielt wurde. Dieses wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert, um das gelöste salzsaure Diäthylamin und die brenzlichen Produkte von freiem Diäthylamin, Diäthylamidoacetal und Monochloracetal zu trennen. Um letzteres ganz zu entfernen, wurde das Destillat mit Eiswasser gekühlt und mit abgekühlter Salzsäure bis zur schwach-sauren Reaktion versetzt, wodurch das Diäthylamidoacetal und das noch vorhandene freie Diäthylamin sich als salzsaure Salze in Wasser lösten, während das Monochloracetal in Tröpfchen darin umherschwamm. Dann wurde das Ganze mehrfach im Scheidetrichter mit Äther geschüttelt, welcher das Monochloracetal aufnahm. Die salzsaure Lösung der Basen wurde dann mit gut gekühlter starker Natronlauge versetzt, um die Basen frei zu machen, welche mittelst Äther ausgezogen wurden. Der Äther und das Diäthylamin wurden grösstenteils aus dem Wasserbade abdestilliert. Die ätherische Lösung wurde, nachdem sie mit festem Kalihydrat getrocknet war, der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei sich bis 193° C. wenig Verlauf ergab, während die Hauptfraktion bei 194—195° C. überging.

Das so erhaltene mit metallischem Natrium getrocknete Diäthylamidoacetal ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensivem, etwas fischigem Geruch, welche bei 194—195° C. unzersetzt siedet, zuletzt unter geringer Bräunung. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Es reduziert

alkalische Silberlösung sofort in der Kälte, Fehling'sche Lösung wird in der Kälte gar nicht, auch beim Kochen nur sehr wenig reduziert. Das spec. Gewicht des Diäthylamidoacetals beträgt bei 16° C. 0,863.

Der Vorgang der Einwirkung des Monochloracetals auf das Diäthylamin lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,(C_2H_5)_2NH + CH_2ClCH(OC_2H_5)_2 =$$
$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH,HCl.$$

Die Stickstoffbestimmungen lieferten folgendes auf die Formel

$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_{10}H_{23}NO_2$$
(Mol.-Gew. = 189)

stimmende Resultate:

I. 0,3123 g Substanz ergaben bei 22° C. und 756 mm Barometerstand 21,6 ccm feuchten N.

II. 0,1617 g Substanz ergaben bei 17° C. und 769 mm Barometerstand 10,6 ccm feuchten N.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{10}H_{23}NO_2$:	I.	II.
N = 7,41 %.	7,67 %.	7,61 %.

Das salzsaure Salz des Diäthylamidoacetals
$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl$

suchte ich zu erhalten, indem ich in die absolut ätherische Lösung der Base unter guter Kühlung trockne Chlorwasserstoffsäure einleitete. Das Salz fiel ölig aus, erst weiss, wurde aber bald gelbbraun. Der Äther wurde abgegossen von dem syrupdicken Öl und dieses im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet, wo es auch nach längerem Stehen nicht fest wurde, sondern sich zersetzte, indem es teilweise in den salzsauren Diäthylamidoacetaldehyd überging, da eine herausgenommene Probe Fehling'sche Lösung schon in der Kälte energisch reduzierte. Das salzsaure Salz des Diäthylamidoacetals

war auch dadurch nicht rein zu erhalten, dass man es in wasserfreiem Alkohol löste und durch absoluten Äther wieder abschied: es fiel immer als dickes, sehr hygroskopisches Öl aus.

Das Golddoppelsalz des salzsaures Salzes

$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2HCl.AuCl_3$

wurde durch Versetzen einer ziemlich konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer 20 %igen Goldchloridlösung erhalten. Es fiel sofort als braungelbes Öl aus, welches, mit Wasser gewaschen, weder durch Reiben mit einem Glasstab noch durch längeres Stehen im Vakuum zum Erstarren zu bringen war. Um das Salz analysieren zu können, that ich einen Teil des Öls in einen gewogenen Tiegel und liess diesen in einem evakuierten Exsikkator so lange stehen, bis das Ganze ein konstantes Gewicht angenommen hatte. Die Analyse ergab, dass sich das Golddoppelsalz zersetzt hatte, indem sich metallisches Gold abgeschieden hatte, welches auch mit der Lupe direkt zu erkennen war.

$C_{10}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 529).

0,4401 g Substanz ergaben 0,1742 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 37,24 %.	39,58 %.

Das **Platindoppelsalz des salzsauren Salzes** wurde durch Zusammenbringen einer wässrigen Platinchloridlösung mit einer salzsauren Lösung der Base erhalten; es waren jedoch auch nach längerem Stehen im Vakuum keine Krystalle zu gewinnen, sondern die entstandene syrupdicke Masse schied bald metallisches Platin aus, wie man durch eine Lupe sehen konnte.

Es wurde ferner versucht, das **Quecksilberchloriddoppelsalz** herzustellen. Zu der ziemlich konzentrierten salzsauren Lösung des Diäthylamidoacetals wurde eine gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid hinzugethan. Nach längerem Stehen schieden sich langsam kleine weisse Krystalle ab, welche sich bei der Untersuchung als Quecksilberchlorür erwiesen, indem sie mit NH_3 die Calomelreaktion gaben. Es war also das etwa entstandene Quecksilberdoppelsalz zersetzt, die Base hatte das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür reduziert.

Das Pikrat

$(C_2H_5)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$

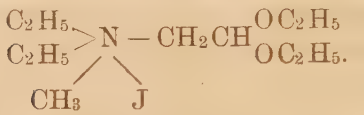
wurde erhalten, indem ich die Base in möglichst wenig Wasser löste und dann eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzufügte. Das Salz fiel sofort in kleinen, schön gelben Krystallen aus. Diese wurden im Exsikkator auf einer Thonplatte getrocknet. Die Krystalle, welche bei 97° C. schmelzen, lösen sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol, in Petroläther sind sie unlöslich.

0,2224 g Substanz ergaben bei 18° C. und 764 mm Barometerstand 26,2 ccm feuchten N.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_{23}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. = 418):	
N = 13,40 %.	13,52 %.

Additionsprodukte des Diäthylamidoacetals lassen sich leicht darstellen.

Diäthylamidoacetaljodmethylat.



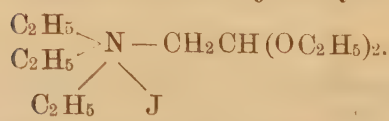
Jodmethylat wirkt schon in der Kälte etwas auf die Base ein, beim Erwärmen von berechneten Mengen der Komponenten scheidet sich langsam, jedoch quantitativ, ein hellbraunes Öl ab, welches bei längerem Stehen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zu schönen weissen Nadeln erstarrt, die sich sternförmig anordnen. Eine Spur von diesen Krystallen machte eine andere grössere Menge des öligen Jodmethylats sofort fest. Die Krystalle wurden mit absolutem Äther gewaschen und auf Thonplatten im Vakuum getrocknet. Sie sind sehr hygroskopisch und werden beim Aufbewahren bald etwas gelb von ausgeschiedenem Jod; in Wasser, Alkohol und Chloroform sind sie leicht löslich, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in wasserfreiem Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 62° C.

Die Jodbestimmung wurde mittelst $^1/_{10}$-Normalsilberlösung und chromsaurem Kali als Indikator ausgeführt.

0,2454 g Substanz erforderten 7,4 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{10}H_{23}NO_2.CH_3J$ (Mol.-Gew. = 331):	
J = 38,37 %.	38,30 %.

Diäthylamidoacetaljodäthylat.



Eine Einwirkung von Jodäthylat auf Diäthylamido-

acetal findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum statt, auch beim Erwärmen ist dieselbe gering. Es wurden daher äquivalente Mengen der beiden Körper im geschlossenen Rohr $1^1/_2$ Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verlief quantitativ; es bildeten sich weisse, zum Teil etwas rosa gefärbte Krystallnadeln resp. -schuppen. Dieselben wurden mit absolutem Äther gewaschen und im Exsikkator auf einer Thonplatte getrocknet. Sie sind etwas weniger hygroskopisch als das Jodmethylat; an der Luft färben sie sich bald etwas rosa. Die Lösungsverhältnisse sind denen des Jodmethylats analog. Der Schmelzpunkt liegt bei 78° C.

Das Jod wurde mittelst Titration bestimmt für die Formel:

$$C_{10}H_{23}NO_2C_2H_5J$$
(Mol.-Gew. = 345).

I. 0,2448 g Substanz erforderten 7,10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

II. 0,2973 g Substanz erforderten 8,65 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
J = 36,81 %.	36,83 %.	36,95 %.

Die Abspaltung der Acetalgruppe aus dem Diäthylamidoacetal nach der von E. Fischer[1] angegebenen Methode gelang insofern, als einige Derivate des Diäthylamidoacetaldehyds dargestellt wurden.

Die Abspaltung von Alkohol geschieht nach folgender Gleichung:

[1]) E. Fischer, Ber. 26, 92.

$$(C_2H_5)_2N.CH_2CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + HCl + H_2O =$$

$$(C_2H_5)_2\overset{H}{\underset{Cl}{N}}.CH_2CHO + 2\,C_2H_5OH.$$

Das salzsaure Salz des Diäthylamidoacetaldehyds.

$(C_2H_5)_2N.CH_2CHO, HCl.$

Es wurden 6 g Diäthylamidoacetal mit 2 g Wasser gemischt und durch Eiswasser gut gekühlt. Diese Mischung wurde tropfenweise in eine ebenfalls gut gekühlte Menge von 36 g konzentrierter Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit ca. 5 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde $^1/_2$ g derselben mit 8 ccm Fehling'scher Lösung versetzt, welche beim Erwärmen völlig reduziert wurde. Alsdann wurde die Flüssigkeit bei ca. 40° C. im Vakuum eingedampft und zwar in einem Absaugexsikkator, der in einem Wasserbad von 45—50° C. stand. Im Verlauf von einigen Tagen bildete sich ein dicker Sirup, der nach 14 Tagen erstarrte zu weissen, teilweise bräunlich gefärbten Blättchen.

Die Krystalle wurden im Vakuum auf einem Thonteller getrocknet, nachdem sie mit absolutem Äther gewaschen waren. An der Luft zerfliessen sie sehr leicht, sind leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in wasserfreiem Äther, Benzol und Petroläther und schmelzen zwischen 111 und 112° C.

Die Chlorbestimmungen ergaben folgende auf die Formel

$(C_2H_5)_2N.CH_2CHO, HCl = C_6H_{13}NO, HCl$

(Mol.-Gew. = 151,5)

stimmende Resultate:

I. 0.2683 g Substanz erforderten 17,6 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

II. 0,4867 g Substanz erforderten 31,8 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 23,43 %	23,29 %	23,20 %

Das Golddoppelsalz
des salzsauren Diäthylamidoacetaldehyds

$(C_2H_5)_2N.CH_2CHO.HCl.AuCl_3$

wurde dargestellt aus 0,5 g in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöstem Goldchlorid und einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Diäthylamidoacetaldehyd.

Das Doppelsalz fiel ölig aus und wurde auch durch längeres Reiben mit einem Glasstabe nicht fest. Nach eintägigem Stehen im Exsikkator krystallisierte das Öl in kleinen gelben Blättchen, welche mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Sie lösen sich schwer in Wasser, kaum in Alkohol, garnicht in Äther, Benzol und Petroläther und schmelzen unter Zersetzung bei 96° C.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$C_6H_{13}NO.HCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 455).

0,1718 g Substanz ergaben 0,0742 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 43,30 %	43,19 %

Das Platindoppelsalz
des salzsauren Diäthylamidoacetaldehyds

$[(C_2H_5)_2N.CH_2CHO.HCl]_2PtCl_4$

wurde in der Weise dargestellt, dass zu der konzentrierten salzsauren Lösung des Diäthylamidoacetaldehyds eine 10 %ige Platinchloridlösung hinzugefügt wurde. Die

Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft; nach einigen Stunden begann die Abscheidung von gelbbraunen Krystallen; nach einigen Tagen war die ganze Masse zu schönen, teils nadel-, teils schuppenförmigen Krystallen erstarrt. Dieselben wurden mit Alkohol gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet. Sie lösen sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Äther, Benzol und Petroläther und schmelzen unter Zersetzung bei 156° C.

Platinbestimmung von:
$(C_6H_{13}NO.HCl)_2PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 640)

0,2961 g Substanz ergaben 0,0901 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 30,47 %	30,43 %

Das Pikrat des Diäthylamidoacetaldehyds.
$(C_2H_5)_2N.CH_2CHO.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die salzsaure Lösung des Diäthylamidoacetaldehyds wurde mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Nach einigen Stunden fiel das pikrinsaure Salz als gelbes Öl aus, welches durch längeres Reiben mit einem Glasstabe zu kleinen Schuppen von gelbgrüner Farbe erstarrte. Die mit Wasser gewaschenen und auf einer Thonplatte abgepressten Krystalle waren analysenrein und schmolzen bei 104° C. Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

0,2761 g Substanz ergaben bei 18° C. und 761 mm Barometerstand 38,8 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_6H_{13}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Mol.-Gew. = 344)	
N = 16,28 %	16,06 %

Methyläthylamidoacetal

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

stellte ich auf folgende Weise dar:[1]

Ein Molekül (5 g) des in wenig Wasser gelösten Diäthylamidoacetaljodmethylats wurde in einer Reibschale mit etwas mehr als einem Molekül feuchten Silberoxyds (aus 2,5 g $AgNO_3$) zusammengerieben und unter öfterem Umrühren eine Stunde stehen gelassen. Dann wurde von dem entstandenen Jodsilber abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die wässrige Lösung des Produkts wurde direkt destilliert, wobei unter starkem Aufschäumen bis 110° C. die gesamte Base mit den Wasserdämpfen überging. Um die Base rein zu erhalten, wurde die wässrige Lösung mit starker, kalter Natronlauge versetzt. Die so abgeschiedene Base wurde mit Äther aufgenommen, der Äther grösstenteils aus dem Wasserbade abdestilliert, die noch wenig Äther enthaltende Lösung mit festem Kalihydrat getrocknet und dann mehrfach der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei ging die Hauptfraktion bei 177—178° C. über. Die Ausbeute an Methyläthylamidoacetal betrug ca. 1,5 g. Eine grössere Portion wurde aus 20 g Diäthylamidoacetaljodmethylat dargestellt, und betrug die Ausbeute reichlich 5 g.

Das Methyläthylamidoacetal stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von weniger angenehmem, stärker fischigem Geruch, als ihn das Diäthylamidoacetal hat. Es siedet, mit metallischem Natrium getrocknet, zwischen 179 und 180° C.; in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther ist es leicht löslich. Die Base reduziert alkalische Silberlösung sofort in der Kälte, Fehling'sche Lösung dagegen auch beim Erwärmen nur in geringem Masse.

---

[1]) Burkert, Inaug.-Diss. Rostock 1895 pag. 20.

Die Bildung des Methyläthylamidoacetals geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N.CH_2CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$CH_3 \; \boxed{J + Ag} \; OH$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N.CH_2CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + AgJ.$$

$$CH_3 \; OH$$

Beim Erhitzen dieser Ammoniumbase auf reichlich 100° C. werden Wasser und Äthylen abgespalten:

$$C_2H_5 - N - CH_2CH(OC_2H_5)_2 =$$

$$CH_3 \; / \; \backslash$$

$$\overline{C_2H_4} \; \overline{HOH}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_2H_4 + H_2O.$$

Die Stickstoffbestimmung lieferte ein auf die Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_9H_{21}NO_2$$

(Mol.-Gew. = 175)

stimmendes Resultat:

0,1767 g Substanz ergaben bei 26° C. und 758 mm Barometerstand 13,6 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,00 %.	8,34 %.

Das salzsaure Salz dieser Base selbst wurde nicht erhalten, dagegen dessen

Golddoppelsalz.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl.AuCl_3.$$

Dasselbe fiel auf Zusatz einer konzentrierten wässrigen Goldchloridlösung zu einer salzsauren Lösung von Methyl-

äthylamidoacetal sofort, jedoch ölig aus. Das Öl wurde in Alkohol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Der Äther und der Alkohol wurden von dem Öl abgegossen und dieses im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet, wobei es bald zu hellgelben, nadelförmigen Krystallen erstarrte. Die Krystalle, auf einem Thonteller im Vakuum getrocknet, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in wasserfreiem Äther, Benzol und Petroläther; der Schmelzpunkt liegt bei 61° C.

Die Goldbestimmung bestätigte die Formel:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl.AuCl_3 =$$

$$C_9H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$$

(Mol.-Gew. = 515).

0,1803 g Substanz ergaben 0,0688 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 38,25 %.	38,16 %.

Das **Platindoppelsalz** konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Das dargestellte, zuletzt syrupdicke Produkt zersetzte sich bei längerem Stehen im Vakuum, indem sich metallisches Platin abschied.

Das Pikrat

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$$

wurde dadurch erhalten, dass eine kleine Menge der Base in Wasser gelöst und mit einer wässrigen konzentrierten Pikrinsäurelösung versetzt wurde. Es entstand zuerst nur eine geringe Trübung von ausgeschiedenen Krystallen, nach einigen Tagen war eine grössere Menge von schön gelben rhomboëdrischen Blättchen abgeschieden, welche auf einer Thonplatte getrocknet wurden. Sie lösen sich in

Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, in Petroläther sind sie unlöslich und schmelzen bei 89° C.

Das bei der Stickstoffbestimmung erhaltene Resultat stimmt auf die Formel:

$$C_9H_{21}NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$$
(Mol.-Gew. = 404).

0,2539 g Substanz ergaben bei 25° C. und 764 mm Barometerstand 32,1 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,86 %	13,91 %

Das Triäthylacetaldehydammoniumchlorid,

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO$$
$$\backslash Cl$$

ein Homologes des Betaïnaldehyds wurde auf folgende, von E. Fischer[1] angegebene Art dargestellt:

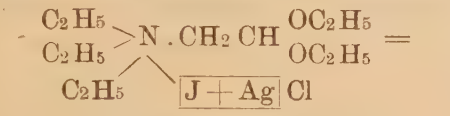
1 Molekül (16,5 g) des, wie auf Seite 20 angegeben, gewonnenen Diäthylamidoacetaljodäthylats wurde in wenig Wasser gelöst und mit 1 Molekül (7,0 g) frisch gefälltem Chlorsilber in einer Reibschale zusammen gerieben und unter öfterem Umrühren eine Stunde bei Seite gestellt. Dann wurde von dem entstandenen Jodsilber abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde auf ca. 8,0 g im Vakuum über $CaCl_2$ eingedampft, mit 36 g koncentrierter Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 versetzt und 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Produkt im evakuierten Exsikkator, der im Wasserbade auf 40 bis 50° C. erwärmt wurde, eingedampft. Nach drei Tagen war die hellgelbe Masse syrupdick geworden, und nach

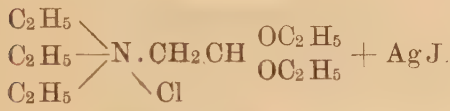
[1]) Ber. 26, 469.

weiteren drei Tagen begann darin die Abscheidung von warzenförmigen Krystalldrusen.

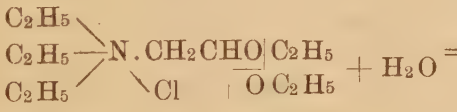
Das Ganze wurde weiter im Vakuum eingetrocknet, und so eine weisse krystallinische Masse erhalten, die zum Teil etwas rötlich-gelb gefärbt war, die Ausbeute betrug ca. 8,5 g. Die auf einer Thonplatte abgepressten Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und schmelzen zwischen 87 und 88° C.

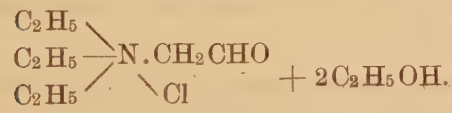
Die Entstehung des Triäthylacetaldehydammoniumchlorids verläuft nach folgenden Gleichungen:



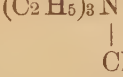


Durch die wässrige konzentrierte Salzsäure wird aus diesem Triäthylamidoacetalammoniumchlorid die Acetalgruppe abgespalten:





Die angestellten Analysen bestätigten die Formel:



(Mol.-Gew. = 179,5).

0,3188 g Substanz ergaben bei 22° C. und 770 mm Barometerstand 21,3 ccm feuchten N.

0,3425 g Substanz erforderten nach der Mohr'schen Methode titriert, 20,5 ccm einer $^1/_{10}$-Normalsilberlösung, der jedoch nicht 3,55 g Cl, sondern nur 3,29 g Cl im Liter entsprachen, um alles Silber als Chlorsilber zu fällen.

0,2051 g Substanz erforderten 12,2 ccm derselben Silberlösung.

Berechnet:	Gefunden:	
		I. II.
N = 7,80 %.	7,55 %.	
Cl = 19,78 „	19,69 %.	19,57 %.

Das Golddoppelsalz.

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO$$
$$\backslash Cl.AuCl_3.$$

Zu der salzsauren Lösung des Triäthylacetaldehydammoniumchlorids wurde eine ziemlich konzentrierte Goldchloridlösung hinzugefügt; sofort fielen flockige, hellgelbe Krystalle aus, welche mit Wasser gewaschen und auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet wurden. Sie sind in Wasser schwer löslich, wenig leichter in Alkohol, garnicht in Äther und Benzol, ihr Schmelzpunkt liegt bei 140° C.

Die Goldbestimmung lieferte folgendes auf die Formel:

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO.Cl.AuCl_3$$
(Mol.-Gew. = 483)

stimmende Resultat:

0,2112 g Substanz ergaben 0,0856 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 40,79 %.	40,53 %.

Das Platindoppelsalz

$$[(C_2H_5)_3N.CH_2CHO.Cl]_2PtCl_4 + 2H_2O$$

entstand durch Zusammenbringen einer konzentrierten Lösung von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid mit einer 10 %igen Lösung von Platinchlorid. Nach eintägigem Stehen im Vakuum schieden sich langsam kleine Krystalle ab; nach einigen Tagen war die ganze Masse zu schönen grossen, orangeroten, rhomboëdrischen Krystallen erstarrt. Dieselben wurden teilweise zerrieben und auf einem Thonteller getrocknet. Das Platindoppelsalz ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Vor dem Schmelzen beginnt die Zersetzung des Körpers zwischen 190 und 195° C., bei 198° C. zerfliesst die stark gebräunte Masse.

Das Platindoppelsalz krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser, wie die angestellte Wasser- und Platinbestimmung bestätigten.

$$[(C_2H_5)_3N.CH_2CHO.Cl]_2PtCl_4 + 2H_2O$$
(Mol.-Gew. = 732).

0,1626 g Substanz hatten nach dem Erwärmen auf 105° C. im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz 0,0079 g Wasser verloren.

0,2937 g Substanz ergaben 0,0777 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 4,92 %.	4,86 %.
Pt = 26,64 „	26,46 „

Das Pikrat

des Triäthylacetaldehydammoniumchlorids wurde in der Art erhalten, dass sich zwar Pikrinsäure anlagerte, jedoch unter Austritt von Salzsäure, wie das Fehlen des Chlors im Molekül ergab. Dieser Austritt wird nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)_3N.CH_2CHO \\ \qquad\qquad \diagdown \boxed{Cl + H} OC_6H_2(NO_2)_3 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)_3N.CH_2CHO \\ \qquad\qquad \diagdown O - C_6H_2(NO_2)_3 \end{array} + HCl.$$

Die Verbindung wurde in folgender Weise dargestellt:

Zu einer wässrigen Lösung von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid wurde eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzugefügt. Es fiel sofort ein flockiger, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Während sich, wie oben erwähnt, in dem Pikrat kein Chlor nachweisen liess, fand ich dasselbe in reichlichem Masse in der von dem Pikrat abgesaugten Flüssigkeit. Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther, ferner ist es etwas löslich in Benzol und Petroläther. Es schmilzt bei 204° C.

Die Analysen bestätigten die oben angegebene Formel.

(Mol.-Gew. = 372).

0,2304 g Substanz ergaben bei 22° C. und 763 mm Barometerstand 31,2 ccm feuchten N.

0,1151 g ergaben 0,1901 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden:
für $(C_2H_5)_3N.CH_2CHO.OC_6H_2(NO_2)_3$:		
	N = 15,05 %.	15,02 %.
	C = 45,16 „	45,04 „
	H = 5,38 „	5,71 „

Äthylbetaïn oder Triäthylglycocoll

$$\begin{array}{l}(C_2H_5)_3N.CH_2CO, \\ \qquad\qquad \diagdown O \diagup \end{array}$$

ein Homologes des Betaïns, wurde nach der von E. Fischer[1]

[1]) Ber. 27, 167.

für die Darstellung des Betaïns angegebenen Methode gewonnen.

Eine gut gekühlte, ein Molekül enthaltende (5,0:50,0), wässrige Lösung von Triäthylacetaldehydammoniumchlorid wurde mit reichlich drei Molekülen feuchten Silberoxyds gut geschüttelt. Die Reaktion war nach Zusatz von überschüssigem Silberoxyd bald beendet, denn eine mit einer abfiltrierten Probe der Flüssigkeit versetzte alkalische Silberlösung blieb beim Kochen klar, d. h. wurde nicht mehr reduziert; die Aldehydverbindung war in die betreffende Säure übergegangen. Die abfiltrierte farblose Flüssigkeit wurde bis auf ein geringes Volumen auf dem Wasserbade eingedampft, dann weiter im evakuierten Exsikkator. Nach einigen Tagen erstarrte die syrupdicke Flüssigkeit zu nadelförmigen Krystallen. Diese wurden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, um das noch anhaftende metallische Silber zu entfernen, und mit wasserfreiem Äther versetzt. Das Triäthylglycocoll fiel in kleinen Nadeln aus, welche aber sofort zerflossen und sich als dicke Masse am Boden sammelten. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und der dicke Syrup zum Krystallisieren ins Vakuum gebracht; nach zwei Tagen war das Ganze zu feinen weissen Nadeln erstarrt. Diese zerflossen jedoch sofort an der Luft, auch nachdem sie mit absolutem Äther gewaschen waren, im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium. Es wurden daher zur Identifizierung dieses Körpers das Gold- und das Platindoppelsalz des salzsauren Salzes dargestellt und analysiert.

Der Reaktionsvorgang lässt sich durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CHO \diagdown \boxed{Cl + Ag}\ OH = (C_2H_5)_3N.CH_2CHO \diagdown OH + AgCl.$$

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2CHO \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown OH \end{array} + Ag_2O =$$

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2COOH \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown OH \end{array} + Ag_2.$$

Das Triäthylglycocoll spaltet leicht Wasser ab und bildet wie das Betaïn ein inneres Salz:

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2COOH \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown OH \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2CO \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array} + H_2O.$$

Das Golddoppelsalz.

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2CO.HCl.AuCl_3. \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

Eine schwach salzsaure Lösung des Homologen des Betaïns wurde mit einer ziemlich konzentrierten Goldchloridlösung versetzt; sofort fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst; beim Erkalten der Lösung schieden sich prachtvoll goldgelbe, grosse Nadeln ab, welche abgesaugt und auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet wurden. Sie lösen sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol; sie sind kaum löslich in Äther, garnicht in Benzol und Petroläther und schmelzen zwischen 211 und 212° C.

$$\begin{array}{l} (C_2H_5)_3N.CH_2CO.HCl.AuCl_3 \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

(Mol.-Gew. = 499).

0,1434 g Substanz ergaben 0,0566 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 39,48 %.	39,47 %.

Das Platindoppelsalz.

$$\left[(C_2H_5)_3N.CH_2CO.HCl\right]_2 PtCl_4 + 4\,H_2O.$$

Eine salzsaure Lösung von Triäthylglycocoll wurde mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorid zusammengebracht und das Gemisch auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Dann wurde im Exsikkator über Chlorcalcium weiter eingedampft; nach Verlauf von 24 Stunden schieden sich langsam dicke orangerote Krystallnadeln ab. Dieselben wurden, mit Alkohol gewaschen, auf einem Thonteller getrocknet. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther, Benzol und Petroläther, an der Luft geben sie einen Teil ihrer 4 Moleküle Krystallwasser ab. Das Doppelsalz schmilzt zwischen 110 und 112° C. in seinem Krystallwasser, wird bei weiterem Erwärmen nach Abgabe des Wassers wieder fest und zerfliesst zwischen 205 und 206° unter Zersetzung.

Die Bestimmungen des Wasser- und Platingehaltes bestätigten die Formel:

$$\left[(C_2H_5)_3N.CH_2CO.HCl\right]_2 PtCl_4 + 4\,H_2O$$

(Mol.-Gew. = 800).

0,2172 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° C. im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz 0,0193 g H_2O.

0,2172 g Substanz ergaben 0,0526 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	9,00 %	8,89 %
Pt =	24,375 „	24,22 „

Äthylcholin.

$$(C_2H_5)_3N.CH_2CH_2OH.$$
$$\backslash OH$$

Das salzsaure Salz dieses Homologen des Cholins

suchte ich durch Reduktion des betreffenden Aldehydes, des Triäthylacetaldehydammoniumchlorids, mit nascierendem Wasserstoff zu erhalten. 10,0 g Triäthylacetaldehydammoniumchlorid[1] wurden in ca. 300 g Wasser gelöst und mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt; in diese Lösung wurde im Verlauf von etwa 3 Stunden in kleinen Portionen Natriumamalgam eingetragen, welches auf 700 g Quecksilber 12,75 g metallisches Natrium enthielt, d. i. das Fünffache der berechneten Menge Natrium, welche nötig wäre, um 10 g des Aldehyds in den betreffenden Alkohol überzuführen. Während des ganzen Reduktionsprozesses wurde die Flüssigkeit schwach sauer gehalten durch verdünnte Schwefelsäure. Am nächsten Tage wurde die saure Flüssigkeit von dem auskrystallisierten Natriumsulfat abgesaugt und die flüchtigen Produkte daraus abdestilliert. In dem Destillat liess sich durch die Jodoformreaktion Äthylalkohol nachweisen, allerdings nur in geringer Menge. Die bei der Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit wurde dann mit starker Natronlauge alkalisch gemacht und so lange destilliert, bis sich in dem übergehenden Destillat eine Base nicht mehr nachweisen liess. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft; es entstand dabei ein dicker heller Syrup, welcher zum Teil in feinen weissen Nadeln erstarrte. Diese krystallisierte ich aus absolutem Alkohol um und erhielt so schöne lange, weisse Nadeln, aber nur in geringer Menge. Ich vermutete, dass diese Nadeln salzsaures Triäthylamin seien und stellte von ihnen das Golddoppelsalz her.

Dieses Golddoppelsalz bildet feine hellgelbe Nadeln, welche sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und kaum in Äther lösen. Der Schmelzpunkt lag bei 88° C., während das von mir zur Kontrolle hergestellte, bisher nicht bekannte Golddoppelsalz des salzsauren Triäthylamins bei 89° C. schmilzt.

---

[1]) S. Seite 28.

Die Goldbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1562 g Substanz ergaben 0,0701 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_2H_5)_3N.HCl.AuCl_3$	
(Mol.-Gew. = 441)	
Au = 44,67 %.	44,88 %.

Die alkalische Flüssigkeit, aus der die flüchtige Base abdestilliert war, wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. Das hierbei ausgeschiedene Chlornatrium wurde abgesaugt, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Den alkoholischen Auszug dampfte ich wieder ein und zog nochmals mit wasserfreiem Alkohol aus; diese Operation wiederholte ich noch zweimal, zuletzt blieb ein hellbrauner Syrup zurück. Dieser wurde zwar fest, war aber sehr hygroskopisch; zur Identifizierung stellte ich deshalb dessen Platindoppelsalz her, indem ich eine 20 %ige wässrige Platinchloridlösung hinzugab. Nach kurzer Zeit schieden sich derbe, orangerote Krystalltäfelchen ab, leider nur in geringer Menge. Sie sind löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und schmelzen unter Zersetzung zwischen 212 und 216° C.

Die Analyse, die nur mit wenig Substanz ausgeführt werden konnte, gab folgendes annähernd auf die Formel des salzsauren Äthylcholins

$$\left[(C_2H_5)_3N \overset{\displaystyle .CH_2CH_2OH}{\underset{\displaystyle \diagdown Cl}{}}\right]_2 PtCl_4$$

(Mol.-Gew. = 700)

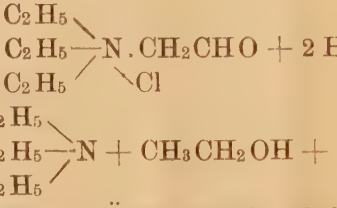
stimmendes Resultat:

0,0602 g Substanz ergaben 0,0164 g Pt.

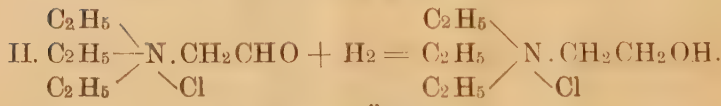
Berechnet	Gefunden:
für $(C_8H_{20}NOCl)_2PtCl_4$:	
Pt = 27,86 %.	27,24 %.

Die Reduktion des Triäthylacetaldehydammoniumchlorids verläuft also in der Weise, dass ein Teil des Moleküls unter Abtrennung des stickstoffhaltigen Radikals von Kohlenstoff gespalten wird, ein anderer Teil aber der normalen Wasserstoffanlagerung unterliegt.

Dies lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Triäthylamin, Äthylalkohol und Salzsäure, welche an das Triäthylamin gebunden wird.



Salzsaures Äthylcholin.

Es ist interessant, dass hier wieder einer der wenigen Fälle vorliegt, bei denen durch Reduktionsmittel Stickstoff von Kohlenstoff getrennt wird. Eine solche Spaltung beobachteten auch R. Stoermer und Dzimski bei der Reduktion des Piperidoacetons.[1]

Dipropylamidoacetal.

Die Einwirkung von Monochloracetal auf Dipropylamin ist analog derselben auf Diäthylamin, jedoch eine

[1]) Ber. 28, 2220 und diese Abhandlung S. 11.

weit schwächere. Zwei Moleküle Dipropylamin mit einem Molekül Monochloracetal zusammengebracht, wirken bei gewöhnlicher Temperatur wenig auf einander ein, auch nicht nach monatelangem Stehen. Beim Erhitzen der beiden Komponenten im Autoklaven auf 140–150° C. liess sich die Ausbeute an dabei gewonnenem salzsauren Dipropylamin nur bis zu etwa 70 % der theoretisch möglichen Menge bringen, da beim Erhitzen über 150° C. das Produkt unter starkem Braunwerden zersetzt wurde; ebenso war es gleichgültig, ob das Gemisch der beiden Körper 8 oder 12 Stunden auf 140–150° C. erwärmt wurde. Ich nahm jedesmal 50 g Dipropylamin (2 Mol.) und 37,75 g Monochloracetal (1 Mol.) in Arbeit und erhielt je nach der Höhe der angewandten Temperatur und der Zeit der Einwirkung statt der theoretisch möglichen Menge von 34 g an salzsaurem Dipropylamin folgende Resultate:

	Temperatur	Zeit	Erhaltenes salzsaures Dipropylamin
I.	130° C.	6 Stunden	17 g
II.	140° C.	7 Stunden	22,5 g
III.	140—150° C.	8 Stunden	25 g
IV.	140—150° C.	10 Stunden	25 g
V.	140—150° C.	12 Stunden	25 g
VI.	140—150° C.	10 Stunden	25 g
VII.	140—150° C.	10 Stunden	25 g
VIII.	140—150° C.	8 Stunden	25 g
IX.	140—150° C.	8 Stunden	25 g

Das salzsaure Dipropylamin wurde aus dem gewonnenen gelbbraunen dicken Brei durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Diese wurde mit Wasserdampf destilliert und um das Destillat von noch anhaftendem Monochloracetal zu befreien, wurde es gut gekühlt, mit

kalter Salzsäure schwach angesäuert und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltene reine salzsaure Lösung der Basen wurde mit starker kalter Natronlauge wieder alkalisch gemacht und die Basen mittelst Äther ausgezogen. Ein Teil des Äthers wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, dann die ätherische Lösung der Basen mit festem Kalihydrat getrocknet, vom Kalihydrat abfiltriert und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei 3 Fraktionen aufgefangen wurden:

Die I. bis 140° C., welche den Äther und das nicht in Reaktion getretene Dipropylamin enthielt;

die II. von 140—216° C., welche nur wenig eines Gemisches von Dipropylamin und Dipropylamidoacetal ergab;

die III. von 216—217° C., wo die zuletzt etwas gelb gefärbte Hauptfraktion überging.

Diese III. Fraktion wurde mit metallischem Natrium getrocknet, vom Natrium abfiltriert und nochmals destilliert. Die Temperatur des Siedepunktes, welche mit einem Normalthermometer bestimmt wurde, war konstant und lag bei 223° C.

Das so erhaltene Dipropylamidoacetal ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,857 bei 15° C., welche bei längerem Aufbewahren gelb wird. Der Geruch derselben ist weniger streng und fischig als der des Diäthylamidoacetals. Sie ist in viel Wasser löslich, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. In wässriger Lösung zeigt die Base ein dem Coniin ähnliches Verhalten, schon bei geringem Erwärmen scheidet sie sich aus dem Wasser wieder milchig aus. Sie reduziert alkalische Silberlösung in der Kälte kaum, dagegen leicht beim Erwärmen; Fehling'sche Lösung wird von ihr auch bei längerem Kochen nicht reduziert.

Die Elementaranalysen lieferten folgende auf die Formel:

$$(C_3H_7)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_{12}H_{27}NO_2$$
(Mol.-Gew. = 217)

stimmende Resultate:

I. 0,1951 g Substanz ergaben 0,4738 g CO_2 und 0,2161 g H_2O.

II. 0,3347 g Substanz ergaben bei 16° C. und 760 mm Barometerstand 19,3 ccm feuchten N.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{12}H_{27}NO_2$:	I.	II.
C = 66,36 %.	66,23 %.	—
H = 12,44 „	12,31 „	
N = 6,45 „	—	6,65 %.

Das **salzsaure Salz des Dipropylamidoacetals** konnte nicht rein erhalten werden; es entstand beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base ein heller dicker Syrup, der sich bald dunkel färbte und auch im Vakuum nicht krystallisieren wollte. Das Golddoppelsalz des Dipropylamidoacetals konnte ich nur als Öl, das Platindoppelsalz nicht rein darstellen.

Das Golddoppelsalz.

$$(C_3H_7)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl.AuCl_3.$$

1 g Goldchlorid wurde in schwach salzsaurem, eiskaltem Wasser gelöst, ebenso eine entsprechende Menge der Base; beim Zusammenbringen der beiden Lösungen schied sich sogleich ein gelbbraunes Öl ab, welches mit Wasser gewaschen wurde. Das Wasser wurde möglichst durch Filtrierpapier abgesaugt und dann das ölige Doppel-

salz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet; es war nach einigen Tagen nicht fest geworden, war jedoch analysenrein; es ist schwer löslich in Wasser und Äther, etwas leichter in Alkohol. Bei längerem Aufbewahren schied sich metallisches Gold in grossen glänzenden Blättchen daraus ab. Goldbestimmung von:

$C_{12}H_{27}NO_2.HCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 557).

0,3920 g Substanz ergaben 0,1391 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 35,37 %.	35,48 %.

Das Pikrat

$(C_3H_7)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$

scheidet sich ölig ab, wenn man eine Mischung von 1 Teil Dipropylamidoacetal mit drei Teilen Wasser schüttelt und dann eine kalt gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung hinzufügt. Das Öl wird nach sehr kurzer Zeit fest in kleinen hellgelben Krystallen, welche mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet, analysenrein waren und bei 47° C. schmolzen. Das Pikrat ist sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Stickstoffbestimmung für:

$C_{12}H_{27}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$

(Mol.-Gew. = 446):

0,2320 g Substanz ergaben bei 13° C. und 761 mm Barometerstand 25,7 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,56 %.	12,72 %.

Additionsprodukte des Dipropylamidoacetals lassen sich leicht darstellen, wenn auch die Einwirkung von

Jodmethyl, -äthyl und -propyl eine bei weitem weniger energische[1] ist, als die auf das Diäthylamidoacetal.

Dipropylamidoacetaljodmethylat.

$$(C_3H_7)_2:N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$
$$\diagup \quad \diagdown$$
$$CH_3 \quad J$$

In der Kälte findet kaum eine Einwirkung der beiden Komponenten auf einander statt, leichter beim Erwärmen auf 40—50° C. Es wurden 15 g Base und 10,5 g Jodmethyl im geschlossenen Rohr in ein Wasserbad von 40—50° C. gelegt; nach einigen Stunden war die Reaktion quantitativ verlaufen, es hatte sich ein hellgelbes Öl gebildet, welches langsam zu gelblich weissen Nadeln erstarrte. Die Krystallmasse wurde mit Äther gewaschen und auf einem Thonteller im Exsikkator getrocknet. Das Jodmethylat ist leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol und schmilzt zwischen 79 und 80° C.

Jodbestimmungen nach der Mohr'schen Methode:

I. 0,2668 g Substanz erforderten 7,45 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

II. 0,2756 g Substanz erforderten 7,65 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{12}H_{27}NO_2.CH_3J$	I.	II.
J = 35,38 %.	35,46 %.	35,25 %.

Dipropylamidoacetaljodpropylat.

$$(C_3H_7)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.$$
$$\diagup \quad \diagdown$$
$$C_3H_7 \quad J$$

Jodpropyl wird schon schwerer an Dipropylamidoacetal

[1]) S. Seite 20 ff.

addiert. Bei gewöhnlicher Temperatur findet nur eine geringe Trübung statt, wenn man beide zusammenbringt. Auch im geschlossenen Rohr im Wasserbade 12 Stunden lang auf 100° C. erwärmt, hatten die Körper nicht viel aufeinander eingewirkt. Die ganze Masse war rotbraun geworden und nur etwa zum vierten Teil in ein dickes braunes Öl übergegangen. Ich erhitzte das Gemisch daher stärker im Bombenofen. Bei zweistündigem Erwärmen auf 115—120° C. waren $^2/_3$ der ganzen Menge in Reaktion getreten, durch zweistündiges Erhitzen auf 130—135° C. war alles umgesetzt, jedoch schon teilweise unter starker Braunfärbung zersetzt. Beim Öffnen des Bombenrohrs zeigte sich nur wenig Druck darin. Das entstandene dicke Öl wurde mit Wasser geschüttelt, der wässrige Auszug, welcher das in Wasser leicht lösliche Jodpropylat enthielt, abfiltriert von einer zähen fast schwarzen Schmiere und dann mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, um die dunkle Schmiere und freies Jod völlig zu entfernen. Die wässrige Lösung von hellbrauner Farbe wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb ein schön klarer, dicker, hellbrauner Syrup zurück, der auch bei längerem Aufbewahren im Exsikkator über Chlorcalcium nicht fest wurde. Aus 22 g Dipropylamidoacetal und 17,5 g Jodpropyl erhielt ich 22 g reines Jodpropylat, welches sich als hygroskopischer Syrup nicht analysieren liess, von dem ich jedoch ein analysenreines Derivat darstellen konnte: Das Tripropylacetaldehydammoniumchlorid.[1]

Die Umwandlung der Acetalgruppe in die betreffende Aldehydgruppe nach der von E. Fischer angegebenen Methode[2] gelang beim Dipropylamidoacetal ebenso leicht als beim Diäthylamidoacetal, wenn auch der Dipropyl-

[1]) S. Seite 48.

[2]) E. Fischer. Ber. 26, 92.

amidoacetaldehyd nicht selbst, sondern nur Derivate desselben dargestellt werden konnten.

Das salzsaure Salz des Dipropylamidoacetaldehyds.

$(C_3H_7)_2N.CH_2CHO.HCl$.

Die Darstellung dieses Salzes verläuft genau wie die des salzsauren Diäthylamidoacetaldehyds[1], jedoch war der beim Eindampfen im Vakuum erhaltene zähe Syrup weniger gefärbt als die betreffende Äthylverbindung und wurde in 4—5 Tagen fest, während jene erst nach 14 Tagen erstarrte. Die krystallinische Masse wurde zerrieben, mit Äther gewaschen und auf einer Thonplatte im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Sie ist leicht löslich in Wasser, aber viel weniger hygroskopisch als die betreffende Äthylverbindung, ferner löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 111 und 112° C.

Die Chlorbestimmungen ergaben folgende auf die Formel:

$$(C_3H_7)_2N.CH_2CHO.HCl = C_8H_{17}NO.HCl$$
(Mol.-Gew. = 179,5)

stimmende Resultate:

I. 0,2457 g Substanz erforderten 13,6 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

II. 0,3725 g Substanz erforderten 20,55 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 19,78 %	19,65 %	19,58 %

[1]) S. Seite 22.

Das Golddoppelsalz
des salzsauren Dipropylamidoacetaldehyds

$(C_3H_7)_2N.CH_2CHO.HCl.AuCl_3$

erhielt ich durch Zusammengiessen von konzentrierten wässrigen Lösungen von salzsaurem Dipropylamidoacetaldehyd und Goldchlorid. Das Goldsalz fiel langsam ölig aus, wurde mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet, wo es nach einigen Tagen zu strahlenförmig angeordneten Krystallnadeln erstarrte. Diese lösen sich schwer in kaltem Wasser, in heissem tritt sofort Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Gold ein; sie lösen sich etwas leichter in Alkohol und Äther und schmelzen bei 73—74° C.

Goldbestimmung von:
$C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 483).

0,1558 g Substanz ergaben 0,0635 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 40,79 %.	40,76 %.

Das **Platindoppelsalz** konnte ich nicht fest darstellen, auch im Vakuum zersetzte sich der erhaltene dicke rotbraune Sirup allmählich unter Abscheidung von metallischem Platin.

Das Pikrat des Dipropylamidoacetaldehyds.

$(C_3H_7)_2N.CH_2CHO.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Zur Darstellung versetzte ich eine konzentrierte Lösung des salzsauren Dipropylamidoacetaldehyds mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung; das Pikrat fiel sofort, aber ölig aus, wurde jedoch durch Reiben mit einem Glasstabe fest. Die feste Masse zerrieb ich, wusch sie mit Wasser aus und trocknete sie auf einem Thonteller. Das

Pikrat ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver, welches sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol, dagegen nicht in Petroläther löst und bei 86° C. schmilzt.

Stickstoffbestimmung:

0,2689 g Substanz ergaben bei 10° C. und 760 mm Barometerstand 34,1 ccm feuchten N.

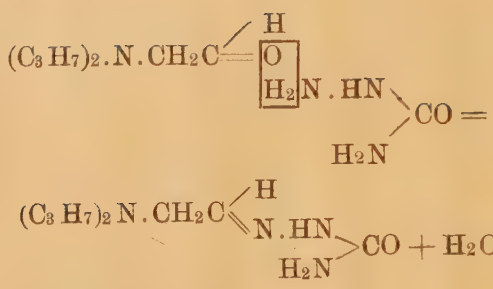
Berechnet:	Gefunden:
für $C_8H_{17}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$	
(Mol.-Gew. = 372)	
N = 15,05 %	15,07 %

Das Semicarbazon des Dipropylamidoacetaldehyds.

$(C_3H_7)_2N.CH_2CH:N.NH.CO.NH_2$.

Während der salzsaure Diäthylamidoacetaldehyd mit salzsaurem Semicarbazid ein durch Natronlauge fällbares Semicarbazon nicht lieferte, da dieses sich zu leicht in Wasser löste, gab die betreffende Propylverbindung mit salzsaurem Semicarbazid ein Semicarbazon, welches durch konzentrierte Natronlauge in schönen, weissen Flocken ausgefällt wurde. Salzsaures Semicarbazid wurde in Wasser gelöst und der salzsaure Aldehyd hinzugefügt; es entstand eine klare Lösung. Auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge fiel das Semicarbazon in dicken weissen Flocken aus. Diese wurden zunächst auf einen Thonteller gebracht und nach dem Trocknen zweimal aus absolutem Äther umkrystallisiert. Die in Flocken zusammenhängenden feinen Nadeln lösen sich in Wasser, Alkohol und Äther, nur schwer in Petroläther und Benzol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 147° C.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Stickstoffbestimmung:

0,0603 g ergaben bei 12° C. und 758 mm Barometerstand 14,4 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{20}N_4O$	
(Mol.-Gew. = 200)	
N = 28,00 %	28,05 %

Das Tripropylacetaldehydammoniumchlorid,

ein Homologes des salzsauren Betaïnaldehyds, wurde nach der von E. Fischer[1] angegebenen Methode und in der beim Triäthylacetaldehydammoniumchlorid[2] angeführten Weise dargestellt. Ich nahm 20 g Dipropylamidoacetaljodpropylat in Arbeit, mittelst frisch gefälltem Chlorsilber (aus 10,0 g $AgNO_3$) substituierte ich für das J-Atom ein Cl-Atom. Dann wurde durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure die Acetalgruppe abgespalten und das Produkt im Vakuum bei 40–50° C. eingedampft. Der entstandene zähe Syrup wurde allmählich (nach 14 Tagen) fest, es schieden sich erst feine Nadeln ab, später schöne dicke, weisse Blättchen, welche federförmig zerteilt waren. Diese

[1]) Ber. 27. 469.

[2]) S. Seite 28.

wurden auf einem Thonteller mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und dann getrocknet. Sie sind leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und schmelzen bei 95—96° C.

Die angestellten Analysen bestätigten die Formel:

$$\begin{array}{l}(C_3H_7)_3N.CH_2CHO \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; Cl\end{array} = C_{11}H_{24}NOCl.$$

(Mol.-Gew. = 221,5).

0,1422 g Substanz ergaben bei 11° C. und 767 mm Barometerstand 7,9 ccm feuchten N.

0,1495 g Substanz erforderten 6,75 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

	Berechnet:	Gefunden:
N =	6,32 %.	6,63 %.
Cl =	16,03 „	16,03 „

Das Golddoppelsalz des Tripropylacetaldehydammoniumchlorids.

$$\begin{array}{l}(C_3H_7)_3N.CH_2CHO.AuCl_3. \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; Cl\end{array}$$

Konzentrierte Lösungen der beiden Komponenten wurden zusammengebracht: das Doppelsalz fiel langsam als braunes Öl aus, welches mit Wasser gewaschen und im Absaugexsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach einiger Zeit war das Öl fest geworden. Es wurde zerrieben und nochmals getrocknet. Das gelbbraune krystallinische Pulver ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Äther; es schmilzt bei 135° C.

Goldbestimmung von:

$C_{11}H_{24}NOCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 525).

0,2262 g Substanz ergaben 0,0848 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au =	37,52 %.	37,49 %.

Das Platindoppelsalz des Tripropylacetaldehydammoniumchlorids

$$\left[\begin{array}{c}(C_3H_7)_3N.CH_2CHO\\ |\\ Cl\end{array}\right]_2PtCl_4 + 4H_2O$$

wurde durch Versetzen einer konzentrierten Lösung der Ammoniumbase mit einer 10 % Platinchloridlösung erhalten. Nach einigen Stunden begann die Abscheidung von kleinen rotbraunen Krystallnadeln. Diese mit Alkohol gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet, sind löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Sie erweichen bei 110° C. in ihrem Krystallwasser und schmelzen unter Zersetzung zwischen 180—183° C.

Die Krystalle schliessen vier Moleküle Krystallwasser ein, wie die angestellten Analysen bestätigten.

0,2030 g Substanz verloren durch dreistündiges Erwärmen auf 105° C. 0,0172 g Wasser; 0,2030 g Substanz ergaben 0,0466 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{24}NOCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	
(Mol.-Gew. = 852)	
H_2O = 8,45 %.	8,47 %.
Pt = 22,89 „	22,96 „

Das Pikrat,

$$\begin{array}{l}(C_3H_7)_3.N\,CH_2CHO\\ \quad\quad\quad\quad\;\; |\\ \quad\quad\quad\quad\;\; O\,C_6H_2(NO_2)_3\end{array}$$

welches beim Versetzen einer konzentrierten wässrigen Lösung des Tripropylacetaldehydammoniumchlorids mit einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Pikrinsäure sofort, aber ölig ausfiel, wurde nicht krystallinisch, weder durch Reiben mit einem Glasstabe, noch durch längeres Stehen in einer Kältemischung von Eis und Chlornatrium.

Nach etlichen Wochen war das dicke Öl teilweise eingetrocknet und stellte eine zähe braungelbe Schmiere dar, welche sich nur schwer in Wasser, Alkohol und Äther löste.

Das salzsaure Propylbetaïn oder Tripropylglycocoll.

$$(C_3H_7)_3N.CH_2CO.HCl$$
$$\backslash O /$$

Dies Homologe des Betaïns stellte ich nach der bei der Äthylverbindung[1] angewandten Methode dar. Die Überführung von Tripropylacetaldehydammoniumchlorid in die entsprechende Säureverbindung durch Oxydation mittelst frisch gefällten Silberoxyds im Überschuss ging glatt von statten. Das freie Propylbetaïn war eine zu hygroskopische Masse, weshalb ich es ins salzsaure Salz verwandelte, welches zwar hygroskopisch war, aber bei weitem nicht so sehr, als die betreffende Äthylverbindung. Das salzsaure Tripropylglycocoll bildet feine weisse Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Äther lösen. Es wurde zur Reinigung in wasserfreiem Alkohol gelöst und durch wenig absoluten Äther in feinen Nadeln wieder ausgefällt, welche, auf einer Thonplatte im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet, analysenrein waren und bei 184° schmolzen.

Die Analysen ergaben folgende auf die Formel

$$(C_3H_7)_3N.CH_2CO.HCl = C_{11}H_{23}NO_2.HCl$$
$$\backslash O /$$

(Mol.-Gew. = 237,5)

stimmende Resultate:

0,1703 g Substanz ergaben bei 8° C. und 764 mm Barometerstand 8,5 ccm feuchten N.

---

[1]) S. Seite 32.

0,1825 g Substanz erforderten 7,6 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung.

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,89 %.	6,02 %.
Cl = 14,95 „	14,79 „

Das Golddoppelsalz des Propylbetaïns

$$(C_3H_7)_3N.CH_2CO.HCl.AuCl_3$$
$$\backslash\ O\ /$$

fällt in hellgelben Flocken aus, wenn man Lösungen von salzsaurem Propylbetaïn und von Goldchlorid zusammenbringt. Das Goldsalz wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dadurch als feine Nadeln erhalten. Diese sind schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, kaum in Äther und schmelzen bei 116° C.

Goldbestimmung von
$C_{11}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$
(Mol.-Gew. = 541):

0,1119 g Substanz ergaben 0,0408 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 36,41 %.	36,47 %.

Das Platindoppelsalz des Propylbetaïns.

$$\left[(C_3H_7)_3N.CH_2CO.HCl\right]_2PtCl_4 + 2\,H_2O.$$
$$\backslash\ O\ /$$

Eine wässrige Lösung (1:5) des salzsauren Propylbetaïns wurde mit einer ebenso konzentrierten Platinchloridlösung versetzt und im Absaugexsikkator eingedampft. Nach einigen Tagen schieden sich sehr schöne derbe, hexagonale, orangerote Krystalle ab, welche auf einem Thonteller getrocknet wurden. Sie lösen sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und nicht in Äther; bei 90—95° C. schmelzen sie (wahrscheinlich in ihrem Krystallwasser), werden jedoch bei stärkerem Erhitzen

nicht wieder fest und zersetzen sich, über 150° C. erhitzt, unter Schwarzfärbung.

Die Bestimmung des Wasser- und Platingehaltes bestätigte die Formel:

$$(C_{11}H_{23}NO_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$$
(Mol.-Gew. = 848).

0,2306 g Substanz verloren bei 6stündigem Erwärmen auf 75° C. 0,0101 g Wasser.

0,2306 g Substanz ergaben 0,0530 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 4,25 %.	4,38 %.
Pt = 22,98 „	22,98 „

Methylpropylamidoacetal

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > N . CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

stellte ich nach der beim Methyläthylamidoacetal[1] beschriebenen Methode dar.

Dipropylamidoacetaljodmethylat wurde durch feuchtes Silberoxyd in die betreffende Ammoniumbase übergeführt und diese in wässriger Lösung aus einem verhältnismässig grossen Erlenmeyerkolben destilliert. Unter starkem Aufschäumen zersetzte sich dieselbe im Methylpropylamidoacetal, Propylen und Wasser. Das Destillat wurde mit starker Natronlauge versetzt und mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde zum Teil wieder abdestilliert und die wenig Äther enthaltende Lösung der Base mittelst festen Ätzkalis getrocknet, vom Ätzkali abfiltriert und fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei 193—195° C. über und erwies sich als reines Methylpropylamidoacetal. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa $^2/_3$ der theoretisch möglichen Menge.

Das Methylpropylamidoacetal ist eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit, welche sich in viel Wasser

[1]) S. Seite 25.

löst, jedoch leichter in kaltem als in warmem, da sie sich bei geringem Erwärmen der kalten Lösung schon wieder milchig abscheidet. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich und siedet zwischen 193 und 195° C. Die Base reduziert alkalische Silberlösung in der Kälte langsam, dagegen beim Erwärmen sofort, Fehling'sche Lösung wird von ihr auch bei längerem Kochen nur wenig zersetzt.

Stickstoffbestimmung von:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_{10}H_{23}NO_2$$

(Mol.-Gew. = 189).

0,2045 g Substanz ergaben bei 14° C. und 761 mm Barometerstand 13,2 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,41 %.	7,54 %.

Das Golddoppelsalz des salzsauren Methylpropylamidoacetals.

$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2HCl.AuCl_3.$$

Etwas von der Base wurde in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Goldchloridlösung versetzt, sofort schied sich ein hellgelbes Öl ab. Dies wurde mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Nach einigen Wochen war das Öl zu feinen hellgelben Nadeln erstarrt, welche, auf einem Thonteller abgepresst und getrocknet, analysenrein waren. Das Goldsalz löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in absolutem Alkohol und Äther, es schmilzt bei 38—39° C.

Goldbestimmung von:

$C_{10}H_{23}NO_2HCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 529).

0,2035 g Substanz ergaben 0,0763 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 37,24 %.	37,49 %.

Das **Platindoppelsalz** liess sich nicht krystallisiert darstellen.

Das Pikrat des Methylpropylamidoacetals.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Zur Darstellung des Pikrats wurde etwas Methylpropylamidoacetal in möglichst wenig Wasser gelöst und eine kalt gesättigte Pikrinsäurelösung hinzugethan; es fiel ein gelbbraunes Öl aus, welches nach längerem Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde auf eine Thonplatte gestrichen, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen hellgelben Blättchen sind ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol, garnicht in Petroläther und schmelzen bei 93° C.

Stickstoffbestimmung von:
$C_{10}H_{23}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$
(Mol.-Gew. = 418).

0,2063 g Substanz ergaben bei 13° C. und 759 mm Barometerstand 23,8 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,40 %.	13,49 %.

Methylpropylamidoacetaljodmethylat.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ \diagup\!\diagdown \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.\ J$$

Beim Zusammenbringen von berechneten Mengen Jodmethyl und Methylpropylamidoacetal trat zuerst kaum eine Trübung ein, nach 10 Minuten jedoch hatte sich das Ganze erwärmt und die Reaktion wurde stürmisch zu Ende geführt. Das Produkt war ein hellbraunes klares

Öl, welches nach dreistündigem Stehen in einer Kältemischung von Eis und Chlornatrium langsam krystallinisch wurde. Es bildeten sich sehr schöne, derbe, rechteckige Krystalle aus, welche sich jedoch nicht analysieren liessen, da sie an der Luft sofort zerflossen, auch mit absolutem Äther gewaschen und auf einem Thonteller in einen evakuierten Exsikkator gebracht, hielten sie sich nicht in fester Form. Das Jodmethylat war sehr hygroskopisch, liess sich jedoch ohne Zersetzung einige Zeit aufbewahren; es wurde zur Darstellung des Dimethylamidoacetals benutzt.

Dimethylamidoacetal.

$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2$.

Genau in derselben Weise, wie ich aus dem Dipropylamidoacetaljodmethylat das Methylpropylamidoacetal gewann,[1] stellte ich aus dem Methylpropylamidoacetaljodmethylat das Dimethylamidoacetal dar. Die als Zwischenprodukt erhaltene Ammoniumbase schäumte bei der Destillation in wässriger Lösung ausserordentlich stark. Die Ausbeute an reinem Dimethylamidoacetal betrug aus 34 g Methylpropylamidoacetaljodmethylat 6 g vom Siedepunkt 170—171° C.

Das Dimethylamidoacetal lässt sich auch direkt aus Monochloracetal und einer wässrigen Lösung von Dimethylamin darstellen. Es wurden 50 g wässrige 33 %ige Dimethylaminlösung mit 31,5 g Monochloracetal in einer Druckflasche 15 Stunden lang im kochenden Wasserbade erwärmt. Das erhaltene hellbraune homogene Produkt wurde gut gekühlt, mit kalter verdünnter Salzsäure angesäuert, mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, um das unzersetzte Monochloracetal zu entfernen, dann wieder mit

[1]) S. Seite 53.

kalter konzentrierter Natronlauge versetzt, um die freien Basen abzuscheiden, welche mit Äther ausgezogen wurden. Der Äther wurde nebst dem vorhandenen Dimethylamin grösstenteils aus dem Wasserbade abdestilliert, dann die ätherische Lösung mit festem Kalihydrat getrocknet und fraktioniert. Die Hauptfraktion lag bei 170—171° C. und betrug ca. 6 g.

Das nach diesen beiden Methoden erhaltene Dimethylamidoacetal ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von intensiv fischigem Geruch, welche beim Aufbewahren bald gelblich wird. Das spec. Gewicht der Base beträgt bei 7° C. 0,885. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen nicht. Alkalische Silberlösung wird von der Base in der Kälte sofort reduziert, Fehling'sche Lösung wird durch sie bei gewöhnlicher Temperatur wenig verändert, beim Kochen nach kurzer Zeit. Der Siedepunkt liegt zwischen 170 und 171° C.

Die Elementaranalysen bestätigten die Formel:

$$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2 = C_8H_{19}NO_2$$

(Mol.-Gew. = 161).

I. 0,2733 g Substanz ergaben 0,5974 g CO_2 und 0,2953 g H_2O.

II. 0,3407 g Substanz ergaben bei 17° C. und 759 mm Barometerstand 27,1 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_8H_{19}NO_2$	I.	II.
C = 59,63 %	59,61 %	—
H = 11,80 „	12,01 „	—
N = 8,70 „	—	9,11 %

Das Golddoppelsalz des salzsauren Dimethylamidoacetals.

$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.HCl.AuCl_3$.

Goldchlorid wurde in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst, ebenso etwas von dem Dimethylamidoacetal; beide Lösungen wurden langsam zusammengethan; zuerst fiel das entstehende Goldsalz ölig aus, bald jedoch in schön glänzenden, hellgelben Blättchen. Diese, auf einem Thonteller abgepresst und getrocknet, lösen sich schwer in Wasser und Äther, etwas leichter in Alkohol und schmelzen bei 78—79° C.

Goldbestimmung von:

$C_8H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 501).

0,1570 g Substanz ergaben 0,0618 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 39,32 %.	39,36 %.

Das Platindoppelsalz des Dimethylamidoacetals.

$[(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$.

Die Base wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und eine 10 %ige wässrige Platinchloridlösung hinzugethan. Das Ganze wurde im evakuierten Exsikkator eingedampft. Nach einigen Wochen schieden sich orangefarbene, sternförmig angeordnete Nadeln ab, welche, auf einem Thonteller abgepresst, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, analysenrein waren. Die Krystallnadeln lösen sich in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Äther und schmelzen bei 92° C.

Platinbestimmung von:

$(C_8H_{19}NO_2.HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 732).

0,1158 g Substanz ergaben 0,0306 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 26,64 %	26,42 %

Das Pikrat des Dimethylamidoacetals.

$(CH_3)_2N.CH_2CH(OC_2H_5)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Zu der wässrigen Lösung der Base brachte ich wässrige Pikrinsäurelösung; nach einiger Zeit fiel das Pikrat in feinen gelben Nadeln aus. Dieselben wurden auf einer Thonplatte getrocknet; sie sind löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und schmelzen bei 80° C.

Stickstoffbestimmung von:

$C_8H_{19}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$

(Mol.-Gew. = 390).

0,1188 g Substanz ergaben bei 9° C. und 765 mm Barometerstand 14,2 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,36 %	14,38 %

Dimethylamidoacetaldehyd.

$(CH_3)_2N.CH_2CHO.$

Die Umwandlung der Acetalgruppe in die betreffende Aldehydgruppe nach der öfter erwähnten E. Fischer'schen Methode mittelst konzentrierter Salzsäure gelang beim Dimethylamidoacetal glatt, und führte ich dieselbe genau so aus wie beim Diäthylamidoacetal.[1]

[1]) S. Seite 21 ff.

Der beim Eindampfen im Vakuum erhaltene dicke Sirup des salzsauren Dimethylacetaldehyds wurde auch nach längerer Zeit im evakuierten Exsikkator nicht fest, sondern blieb eine zähe, bräunlich gefärbte Masse. Zur Identificierung wurden einige Derivate dargestellt, von denen das Goldsalz nicht krystallisierte, sondern sich allmählich unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzte.

Das Platindoppelsalz des Dimethylamidoacetaldehyds.

$[(CH_3)_2N.CH_2CHO.HCl]_2PtCl_4$.

Eine Lösung des salzsauren Aldehyds wurde mit einer 10 % wässrigen Platinchloridlösung versetzt; nach Verlauf von etwa 2 Wochen begann die Abscheidung von feinen Krystallnadeln, welche sich sternförmig anordneten. Die gelbroten Krystalle wurden auf einen Thonteller gebracht, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Sie lösen sich in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Äther und schmelzen bei 121—122° C.

Platinbestimmung von:
$(C_4H_9NO.HCl)_2PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 584).

0,1709 g Substanz ergaben 0,0568 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 33,39 %.	33,24 %.

Das Pikrat des Dimethylamidoacetaldehyds

$(CH_3)_2N.CH_2CHO.C_6H_2(NO_2)_3OH$

fiel beim Zusammenbringen von wässrigen Lösungen der beiden Komponenten langsam aus; zuerst schieden sich feine Öltröpfchen ab, später feine Krystallnadeln resp. -Blättchen ab. Das getrocknete gelbe Pikrat, welches

einen Stich ins Grüne zeigt, ist schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in absolutem Alkohol und schmilzt bei 96° C.

Stickstoffbestimmung von:

$C_4H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$

(Mol.-Gew. = 316).

0,1413 g Substanz ergaben bei 3° C. und 760 mm Barometerstand 20,5 ccm feuchten N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,72 %.	17,84 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Michaelis und Herrn Privatdocent Dr. Stoermer für die freundliche Unterstützung bei der Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.